

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-213902

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl.

B01J 23/63

B01J 23/63

B01D 53/14

B01D 53/86

B01D 53/94

B01J 23/58

(21)Application number : 06-012754

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
CATALER KOGYO KK

(22)Date of filing : 04.02.1994

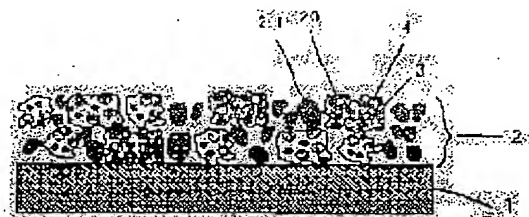
(72)Inventor : MIYOSHI NAOTO
TANIZAWA TSUNEYUKI
ISHIBASHI KAZUNOBU
KASAHARA KOICHI
TATEISHI SHIYUUJI

(54) EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To accelerate NO_x reducing reaction by further supporting ceria on an exhaust gas purifying catalyst having an NO_x absorbing material and a noble metal catalyst not only to absorb the fluctuations of A/F at the time of a stoichiometric state but also to prevent the oxidation reaction of HC and CO due to a large amt. of high speed oxygen discharged from ceria.

CONSTITUTION: In this exhaust gas purifying catalyst constituted by supporting an NO_x absorbing material 4 and a noble metal catalyst 3 on a porous carrier, ceria 21 is further supported on the porous carrier and the noble metal catalyst 3 is prevented from being obstructed by the oxygen discharge action of ceria 21 supported in the vicinity of the NO_x absorbing material 4 and the reduction reaction of NO_x absorbed into the NO_x absorbing material 4 is generated at first by the noble metal catalyst 3. Since ceria 21 is not present in the vicinity of the noble metal catalyst 3, the oxygen discharge speed and amt. of ceria 21 are lowered and it is prevented that the noble metal catalyst is oxidized before HC and CO are reacted with NO_x.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3363564

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

25.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-213902

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/63				
	Z A B			
B 0 1 D 53/14	Z A B A			

B 0 1 J 23/ 56 3 0 1

B 0 1 D 53/ 36 Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-12754

(22) 出願日 平成6年(1994)2月4日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000104607

キャタラー工業株式会社

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(72) 発明者 三好 直人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 谷澤 恒幸

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

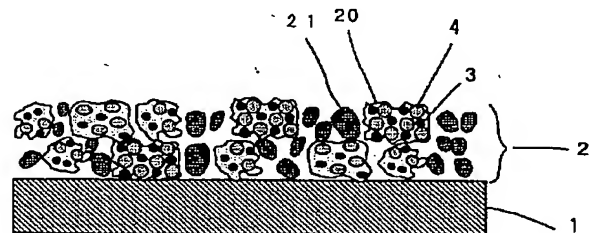
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 NO_x 吸収材と貴金属触媒を担持した排ガス浄化用触媒にさらにセリアを担持させ、ストイキ時の A/F の変動を吸収するとともにセリアから放出される高速かつ大量の酸素による HC と CO の酸化反応を防止し、以て NO_x 還元反応を促進させる。

【構成】 多孔質担体 1 上に NO_x 吸収材 4 と貴金属触媒 3 を担持してなる排ガス浄化用触媒において、多孔質担体上にはさらにセリア 2 1 が担持され、貴金属触媒 3 は NO_x 吸収材 4 近傍に担持されていることを特徴とする。セリア 2 1 の酸素放出作用に妨害されることなく、貴金属触媒 3 により先ず NO_x 吸収材 4 に吸収された NO_x の還元反応が生じる。またセリア 2 1 は貴金属触媒 3 近傍に存在しないので、酸素放出速度及び放出量が低く HC と CO が NO_x と反応する前に酸化されるのが防止される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質担体上にアルカリ土類金属、希土類金属及びアルカリ金属の中から選ばれる少なくとも 1 種以上の NO_x 吸収材と貴金属触媒を担持してなる排ガス浄化用触媒において、前記多孔質担体上にはさらにセリアが担持され、前記貴金属触媒は前記 NO_x 吸収材近傍に担持されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は排ガス浄化用触媒に関し、詳しくは、排ガス中に含まれる一酸化炭素 (CO) や炭化水素 (HC) を酸化するのに必要な量より過剰な酸素が含まれている排ガス中の、窒素酸化物 (NO_x) を効率よく浄化できる排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、CO 及び HC の酸化と NO_x の還元とを同時に行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような触媒としては、例えばコーゼライトなどの耐熱性担体に γ-アルミナからなる担持層を形成し、その担持層に Pt, Pd, Rh などの貴金属触媒を担持させたものが広く知られている。

【0003】 ところで、このような排ガス浄化用触媒の浄化性能は、エンジンの空燃比 (A/F) によって大きく異なる。すなわち、A/F の大きい、つまり燃料濃度が希薄なリーン側では排ガス中の酸素量が多くなり、CO や HC を浄化する酸化反応が活発である反面 NO_x を浄化する還元反応が不活発になる。逆に空燃比の小さい、つまり燃料濃度が濃いリッチ側では排ガス中の酸素量が少なくなり、酸化反応は不活発となるが還元反応は活発になる。

【0004】 一方、自動車の走行において、市街地走行の場合には加速・減速が頻繁に行われ、空燃比はストイキ (理論空燃比) 近傍からリッチ状態までの範囲内で頻繁に変化する。このような走行における低燃費化の要請に応えるには、なるべく酸素過剰の混合気を供給するリーン側での運転が必要となる。したがってリーン側においても NO_x を十分に浄化できる触媒の開発が望まれている。

【0005】 そこで本願出願人は、先に La などの NO_x 吸収材と Pt を担持した排ガス浄化用触媒を提案している (特開平 5-168860 号公報)。この触媒によれば、排ガス中に酸素が過剰に含まれるリーン状態で NO_x (NO が約 90%、NO₂ 等がその他の成分として含まれる) 特に NO が Pt で酸化されて NO₂ となり、La などの NO_x 吸収材に吸収され、ストイキに変化した時吸収されていた NO₂ が放出されて Pt 上で排ガス中の HC や CO の還元性ガスと反応して N₂ に還元浄化される。したがってリーン時における NO_x の排出が防

止され、浄化性能が向上する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、排ガス浄化用触媒を実際に使用する場合には、ストイキ時の三元触媒性能が必要である。つまり、ストイキ時に HC、CO の酸化と NO_x の還元を同時に行う必要がある。しかしながらストイキ時といえども A/F の値には変動があり、リーン状態となる場合もあるため酸素過剰となって NO_x の還元反応が起こらずに吸収作用を行おうとし、仮に NO_x 吸収量が飽和状態である場合 NO_x を吸収することができず、そのまま外部に放出する場合があった。

【0007】 従来の三元触媒においては、セリア (CeO₂) などの酸素ストレージ性を有する物質を貴金属触媒とともに担持させ、酸素過剰時に酸素を吸蔵して NO_x の還元反応を促進させることが行われている。セリアはそれ自体で酸素を吸蔵・放出する作用があり、リーン時に酸素を吸蔵しリッチ時に酸素を放出するが、貴金属とともに近接担持されると酸素の出入が高速かつ大量に生じるため、ストイキ時の A/F の変動を吸収し、貴金属触媒の酸化還元活性を最大に引き出すことができる。

【0008】 そこで NO_x 吸収材を担持した排ガス浄化用触媒においても、さらに貴金属と共にセリアを担持することでストイキ時の A/F の変動を吸収し、特に酸素過剰となったときに酸素を吸蔵して酸素量の少ない還元雰囲気とし、NO_x 還元反応を促進させることが考えられる。ところが本願発明者らの研究によれば、NO_x 吸収材と貴金属触媒及びセリアを担持した排ガス浄化用触媒では、貴金属に近接してセリアを担持することで還元雰囲気にかえって NO_x の浄化率が低下する場合があることが明らかとなった。これは、還元雰囲気となったときセリアから高速かつ大量に放出された酸素により HC と CO の酸化が生じ、NO_x の還元に寄与する HC と CO が減少することが原因であろうと推察される。

【0009】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、NO_x 吸収材と貴金属触媒を担持した排ガス浄化用触媒に貴金属に近接しない様にセリアを担持させ、還元雰囲気時にセリアから放出される酸素の速度及び量を抑えて放出酸素による HC と CO の酸化反応を抑制し、以て NO_x 還元反応を促進させることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒は、多孔質担体上にアルカリ土類金属、希土類金属及びアルカリ金属の中から選ばれる少なくとも 1 種以上の NO_x 吸収材と貴金属触媒を担持してなる排ガス浄化用触媒において、多孔質担体上にはさらにセリアが担持され、貴金属触媒は NO_x 吸収材近傍に担持されていることを特徴とする。

【0011】

【作用】セリアの酸素吸蔵・放出能は、貴金属とともに近接担持された場合に高速かつ大量となる。しかし本発明の排ガス浄化用触媒では、貴金属触媒はNO_x吸収材近傍に担持されセリア近傍には担持されていない。したがって、セリアは還元雰囲気時の酸素放出速度及び放出量が低く、HCとCOがNO_xと反応する前に放出酸素と反応して酸化されるのが抑制されている。よって、放出NO_xとHC及びCOとの反応が生じNO_xが浄化される。そしてセリア自体の酸素吸蔵・放出能は維持されているので、ストイキ時にA/Fが変動して、特に、酸素過剰に変動したときに酸素を吸蔵する作用により還元雰囲気を作り出すため、放出NO_xの還元反応が促進される。これらの作用によりNO_xの浄化性能が向上する。

【0012】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

（実施例1）図1に本実施例の排ガス浄化用触媒の要部拡大断面図を示す。この排ガス浄化用触媒は、コーゼライト製ハニカム基材1と、ハニカム基材1の表面に被覆されたコート層2とから構成されている。

【0013】コート層2は、Pt3とBa4が担持されたアルミナ粉末20と、セリア粉末21とが焼成されて形成されている。したがってPt3はNO_x吸収材としてのBa4の近傍に担持されている。この排ガス浄化用触媒は、以下のようにして製造された。まずジニトロジアンミン白金水溶液中にアルミナ粉末を加えて攪拌後、乾燥・焼成した。得られた粉末を酢酸バリウム水溶液中に混合し、乾燥・焼成してPtとBaを担持した担持アルミナ粉末を調製した。

【0014】次にこの担持アルミナ粉末150重量部と、セリア粉末34.4重量部と、水150重量部及びアルミナゾル（アルミナ含有率10重量%）45重量部を混合してスラリーを調製した。このスラリーにコーゼライト製ハニカム基材1を浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、80℃で20分間乾燥し、500℃で焼成して本実施例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0015】スラリーのコート量は189g/Lであり、担持量はPtが1.0g/L、Baが0.2mol/Lであって、セリア粉末は0.2mol/L含まれている。

（実施例2～5）表1に示すように、NO_x吸収材としての元素をBaに代えてそれぞれLa、Li、K、Naとしたこと以外は実施例1と同様の構成であり、同様に製造された。

（実施例6）図2に本実施例の排ガス浄化用触媒の要部拡大断面図を示す。この排ガス浄化用触媒は、実施例1と同様にコーゼライト製ハニカム基材1と、ハニカム基材1の表面に被覆されたコート層2とから構成されている。

【0016】コート層2は、Pt3とBa4及びLi5

が担持された第1アルミナ粉末22と、Ce6が担持された第2アルミナ粉末23とが焼成されて形成されている。したがってPt3はNO_x吸収材としてのBa4及びLi5の近傍に担持されている。この排ガス浄化用触媒は、以下のようにして製造された。

【0017】まずジニトロジアンミン白金水溶液中にアルミナ粉末を加えて攪拌後、乾燥・焼成した。得られた粉末を酢酸バリウムと硝酸リチウムの混合水溶液中に混合し、乾燥・焼成してPtとBa及びLiを担持した第1アルミナ粉末を調製した。次に、硝酸セリウム水溶液中にアルミナ粉末を加えて攪拌後、乾燥・焼成してCeを担持した第2アルミナ粉末を調製した。そして第1アルミナ粉末100重量部と、第2アルミナ粉末50重量部、水140重量部及びアルミナゾル（アルミナ含有率10重量%）45重量部を混合してスラリーを調製した。このスラリーにコーゼライト製ハニカム基材1を浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、80℃で20分間乾燥し、500℃で焼成して本実施例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0018】スラリーのコート量は190g/Lであり、担持量はPtが1.0g/L、Baが0.3mol/L、Liが0.1mol/L、Ceが0.2mol/Lである。

（実施例7、8）表1に示すように、Ptの代わりにPdを用い、Liの代わりにそれぞれKとNaを用いたこと以外は実施例1と同様の構成であり、同様に製造された。

（比較例1）図示しないが、比較例の排ガス浄化用触媒はコート層がアルミナ粉末及びセリア粉末から構成され、それぞれの粉末にはPt及びBaが均一に担持されていること以外は実施例1と同様の構成である。

【0019】この比較例の排ガス浄化用触媒は以下のようにして製造された。アルミナ粉末115重量部、アルミナゾル（アルミナ含有率10重量%）45重量部及びセリア粉末34.4重量部を攪拌混合してスラリーを調製した。そしてこのスラリーにコーゼライト製ハニカム基材を浸漬し、余分なスラリーを吹き払った後、80℃で20分間乾燥し、500℃で焼成した。

【0020】次に上記アルミナコート層をもつハニカム基材をジニトロジアンミン白金水溶液に1時間浸漬後引き上げ、乾燥・焼成した。さらに酢酸バリウム水溶液に浸漬し、引き上げて80℃で乾燥後500℃で焼成して比較例1の排ガス浄化用触媒を調製した。

（比較例2、3）貴金属触媒及びNO_x吸収材の種類と担持量を表1に示すようにしたこと以外は比較例1と同様の構成であり、同様に調製された。

（比較例4）セリア粉末を用いなかったこと以外は実施例1と同様の構成である。

（試験・評価）希薄燃焼エンジン（1.6リットル）搭載車両の排気通路に上記それぞれの触媒を設置し、市街

10

20

30

40

50

地走行モード(10・15モード)で走行してCO、HC及びNOxの浄化率を測定した。

【0021】次に同じ型式のエンジンの排気系にその触媒を装着し、エンジンベンチにてA/F=18、触媒入りガス温度650℃で50時間運転する耐久試験を行 *

*い、その後上記と同じ条件でCO、HC及びNOxの浄化率を測定し耐久後の浄化率とした。それぞれの結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

		担持量 (g/L)		酸素吸 放出材 (mol/l)	NOx吸収材 担持量 (mol/L)					初期浄化率 (%)			耐久後浄化率 (%)		
		Pt	Pd	Ce	Ba	La	Li	K	Na	NOx	HC	CO	NOx	HC	CO
実 施 例	1	1.0	—	0.2	0.2	—	—	—	—	93	97	100	62	95	99
	2	1.0	—	0.2	—	0.2	—	—	—	90	99	100	60	99	99
	3	1.0	—	0.2	—	—	0.2	—	—	90	96	100	61	94	99
	4	1.0	—	0.2	—	—	—	0.2	—	92	96	100	63	93	99
	5	1.0	—	0.2	—	—	—	—	0.2	92	95	100	59	93	97
	6	1.0	—	0.2	0.3	—	0.1	—	—	91	95	100	62	93	98
	7	—	2.0	0.2	0.3	—	—	0.1	—	88	96	100	59	92	97
	8	—	2.0	0.2	0.3	—	—	—	0.1	86	93	100	58	93	97
比 較 例	1	1.0	—	0.2	0.2	—	—	—	—	86	97	100	46	96	98
	2	1.0	—	0.2	0.3	—	0.1	—	—	88	95	100	44	94	97
	3	—	2.0	0.2	0.3	—	—	—	0.1	86	95	100	41	94	96
	4	1.0	—	—	0.2	—	—	—	—	80	92	95	35	92	92

【0023】表1より、実施例の触媒は、NOxの初期浄化率及び耐久後の浄化率ともに比較例を上回っている。そしてこの効果は、貴金属触媒をNOx吸収材近傍に担持しセリアと分離したことに起因していることが明らかである。また、比較例4と実施例1の比較より、セリアを担持することによりNOx浄化率が向上していることが明らかであり、セリアによるA/Fの変動を吸収する効果が得られていることもわかる。

【0024】また上記実施例では多孔質担体としてアルミナコート層をもつハニカム基材を用いたが、本発明はこれに限られるものではなく、他にシリカやチタニアなどからコート層を形成することができる。またこれらの多孔質担体から基材を形成してもよいし、基材の形状もハニカム体に限らずペレット担体とすることもできる。

【0025】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、セリアの還元雰囲気時の高速かつ大量の酸素放出作用によるHCとCOの無用の消費が防止されているた

め、HCとCOによるNOxの還元反応が促進され高い浄化性能が得られる。またセリアの担持によりストイキ時のA/Fの変動が吸収され、特に酸素過剰時に酸素を吸蔵する作用により還元雰囲気を作り出すため、NOx還元反応が一層促進されNOxの浄化性能がさらに向上する。

【図面の簡単な説明】

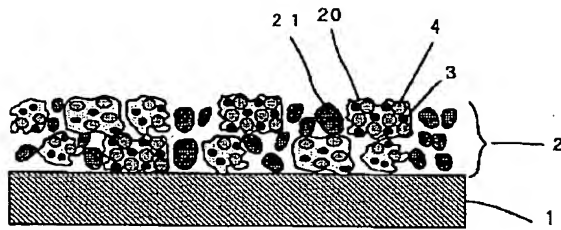
【図1】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒の要部拡大断面図である。

【図2】本発明の他の実施例の排ガス浄化用触媒の要部拡大断面図である。

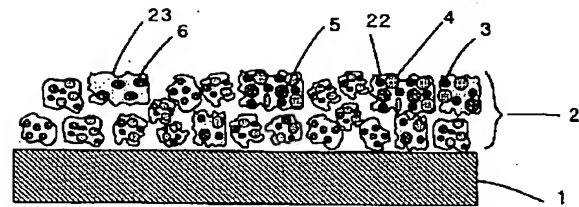
【符号の説明】

1 : ハニカム基材 2 : コート層 3 : Pt
4 : Ba 5 : Li 6 : Ce
20 : アルミナ粉末 21 : セリア粉末

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
B 0 1 J 23/58	Z A B A			
			B 0 1 D 53/36	1 0 1 B
			B 0 1 J 23/56	Z A B A

(72)発明者 石橋 一伸
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 笠原 光一
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタラー工業株式会社内
(72)発明者 立石 修士
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタラー工業株式会社内